

УДК 543.544:543.51

ИЗОСТЕРИЧЕСКИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УДЕРЖИВАНИЯ БУТАНОЛА-1 НА СОПОЛИМЕРЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИДОВ ПО ДАННЫМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Т.А. Котельникова, Е.П. Агеев

(кафедра физической химии)

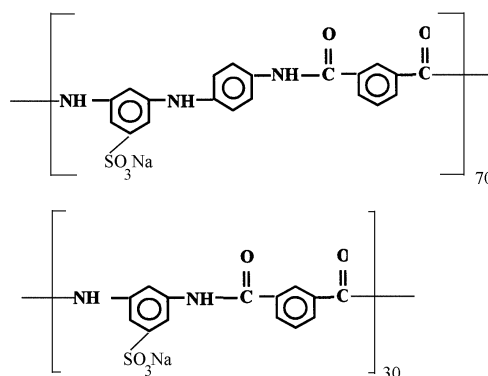
Методом обращенной газовой хроматографии в интервале температур 38 – 196° изучена сорбция бутанола-1 на сополимере, состоящем из фрагментов N-изофталоил-2"-натрийсульфонато-4,4"-диаминодифениламина и 3-аминофенилизофталамида и соотношении 70:30 (моль%). Для каждой температуры записаны спектры элюативных кривых бутанола-1 для проб разного объема. По кривой, проведенной через максимумы пиков спектра, рассчитаны изотермы сорбции спирта. Рассмотрена зависимость величины удерживаемого объема сорбата от заполнения полимера.

При изучении полимерных материалов методом обращенной газовой хроматографии основные сложности возникают при выборе сорбата (молекулярного зонда) и корректного способа обработки данных эксперимента. Полимеры являются сорбентами с крайне неоднородным (как химически, так и геометрически) сорбционным полем. Они могут удерживать сорбаты за счет неспецифической и специфической адсорбции на внешней поверхности полимера, на поверхности его открытых полостей, пор, трещин, а также за счет абсорбции. В зависимости от природы системы сорбент – сорбат может быть реализован тот или иной механизм взаимодействия (либо их комбинация). Наиболее полное представление о сорбционных свойствах полимера могут дать хроматографические характеристики веществ, различающих природу сорбционных фрагментов. Эти вещества, по существу, являются молекулярными зондами, проявляющими наиболее полный хроматографический отклик на структурную специфику полимера. Однако элюативные кривые таких сорбатов асимметричны даже в равновесной области процесса, и время их удерживания сильно зависит от объема пробы. Это связано с тем, что при изменении количества вещества, введенного в хроматографическую колонку, меняется степень заполнения полимера сорбатом и, следовательно, количественный и качественный составы сорбционных фрагментов, с которыми сорбат вступает во взаимодействие. Обычно в таких случаях для расчета удерживаемого объема V используют значения времени удерживания, экстраполированные к нулевому объему пробы [1]. Очевид-

но, что при этом величины V и рассчитанные из них характеристики сорбции соответствуют предельно малому заполнению полимера сорбатом, когда реализуется взаимодействие только с наиболее активными, может быть примесными, сорбционными центрами. Такие величины не описывают реальную природу полимера. В данной работе рассматривается способ получения изостерических, т.е. отнесенных к определенной величине адсорбции, хроматографических характеристик, которые дают наиболее корректное описание сорбционных свойств полимерного материала.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служил сульфатсодержащий ароматический полиамид, состоящий из фрагментов N-изофталоил-2"-натрийсульфонато-4,4"-диаминодифениламина и 3-аминофенилизофталамида в соотношении 70:30 моль%, распределенных статистически (ПАМ) [2].



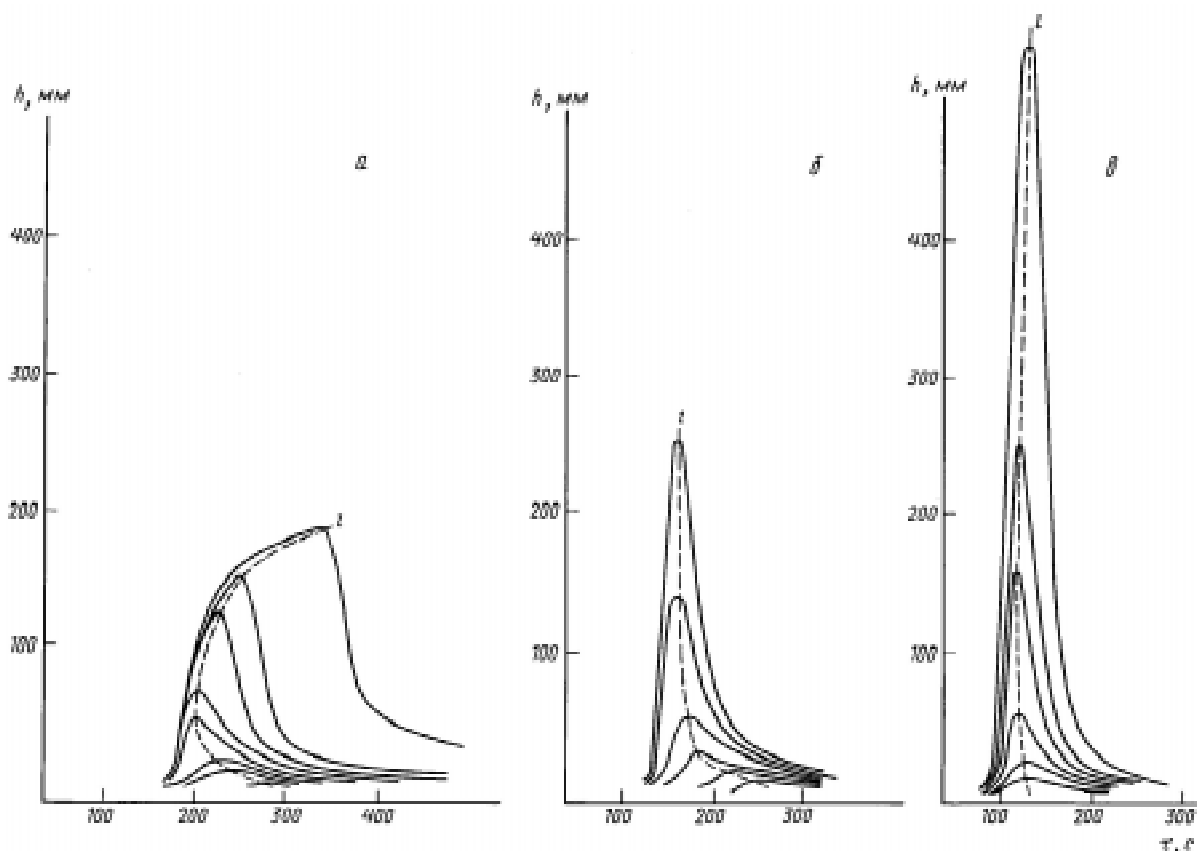


Рис. 1. Спектры элюативных кривых бутанола-1 на ПАМ, $h = f(\tau)$ для температуры, °С: а – 50,8, б – 74,2, в – 196

Этот сополимер является перспективным материалом для создания высокоселективных гидрофильных мембран. Полимер из раствора в диметилформамиде наносили [3] на инертный носитель *Inertion Super* в количестве 8,9 % от массы наполнителя. Для заполнения хроматографических колонок использовали фракцию 0,25 – 0,50 мм. Перед опытом наполнитель прокачивали при температуре 200° в течение 8 ч в токе газа-носителя с целью наибольшей стабилизации структуры полимера за счет облегчения протекания релаксационных процессов. Хроматографические опыты проводили на газовом хроматографе «ЛХМ-8МД» с детектором по теплопроводности. Ток моста составлял 100 мА. Использовали спиральные металлические колонки размером 100 x 0,3 см. Расход газа-носителя (гелия) поддерживали от 2 до 4 мл/мин. В этом интервале величины V сорбата (молекулярного зонда) не зависели от скорости гелия, что характерно для равновесной области процесса. Ранее [3] было установлено, что наибольшим сродством к данному полиамиду обладают спирты. В качестве молекулярного зонда в работе использовали бутанол-1. Как было показано в [3], бутанол-1 до перехода полиамида из стеклообразного состояния в высокоэластическое взаимодей-

ствует с ним главным образом за счет специфической и неспецифической адсорбции на химически и энергетически неоднородных центрах его поверхности. В изученном температурном интервале во всем диапазоне чувствительности катарометра записаны элюативные кривые бутанола-1 для различных объемов пробы. Эти элюативные кривые были сканированы, а затем приведены к шкале чувствительности детектора с закруглением сигнала в 10 раз, а по ним для каждого значения температуры в координатах высота (h) – время (τ) составлены спектры хроматографических пиков (рис. 1) для объемов пробы 0,05 – 4,00 мкл.

Результаты и их обсуждение

Для получения изостерических характеристик из хроматограмм рассчитаны изотермы сорбции. Согласно традиционному подходу [4 – 8], при асимметричной хроматограмме изотерму рассчитывают по ее растянутой (тыловой или фронтальной) ветви. При этом растянутые ветви элюативных кривых проб разного объема совпадают и являются практически распределением зависимости $h_{\text{макс}} = f(\tau_{\text{макс}})$. Во всех опытах хроматографические пики бутанола-1 были асимметричны, но ни фронтальные, ни тыловые их ветви

Значения коэффициентов уравнения Фрейндлиха (m, n), коэффициента корреляции (r), величин сорбции (a_i) и относительного давления пара бутанола-1 (p/p_s) для температур опыта

$T, ^\circ\text{C}$	m	n	r	$a_i, \text{мкмоль/г}$	p/p_s
38.7	2.99	0.83	0.99948	25.55	0.70
44.1	2.62	0.78	0.99966	21.5	0.60
50.8	2.21	0.74	0.99911	24.7	0.66
58.5	2.26	0.64	0.99907	19.7	0.47
67.5	1.78	0.65	0.99901	15.67	0.29
74.2	1.73	0.62	0.99947	16.67	0.31
91.2	1.32	0.62	0.99927	14.15	0.18
111.2	1.03	0.60	0.99957	8.72	0.06
127.7	0.91	0.54	0.99936	6.18	0.03
143.2	0.86	0.53	0.99934	5.77	0.02
166.5	0.34	0.85	0.99934	6.64	0.01
178.0	0.27	0.86	0.99925	6.59	0.01
196.0	0.17	0.88	0.99911	3.56	0.004

для проб разного объема не совпадали (рис. 1). Распределение $h_{\text{макс}} = f(\tau_{\text{макс}})$ определяли как плавную кривую l , соединяющую максимумы пиков в спектрах элюативных кривых (рис. 1). Эти кривые для невысоких температур неоднозначны и с изменением температуры меняют свой вид (рис. 2). Для точек, взятых на кривых l с шагом по высоте 5 – 10 мм, рассчитывали величины адсорбции (a), равновесного

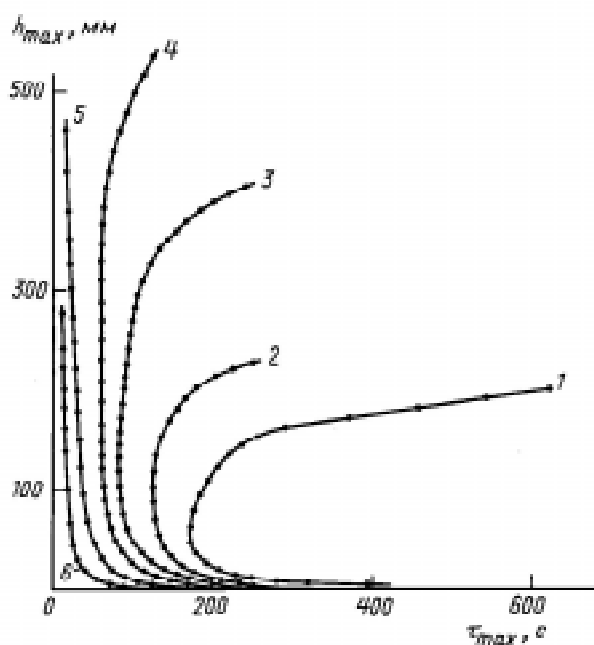


Рис. 2. Распределение $h_{\text{макс}} = f(\tau_{\text{макс}})$ элюативных кривых бутанола-1 на ПАМ для температуры, $^\circ\text{C}$: 1 – 38.7, 2 – 44.1, 3 – 50.8, 4 – 58.5, 5 – 91.2, 6 – 143.2

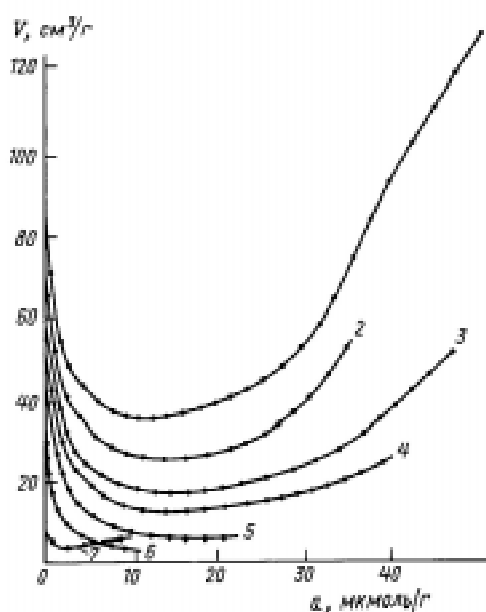


Рис. 3. Зависимость $V = f(a)$ бутанола-1 на ПАМ для температуры, $^\circ\text{C}$: 1 – 38.7, 2 – 44.1, 3 – 50.8, 4 – 58.5, 5 – 74.2, 6 – 111.2, 7 – 196

давления (p) и удерживаемого объема (V). Значения a и p вычисляли, согласно [8], по формулам

$$a = mS_a / MgS_n,$$

$$p = m q h R T / MS_n w,$$

где m – масса пробы адсорбата, S_a – площадь на диаграммной ленте самописца между моментом выхода несорбирующегося газа и растянутым краем пика адсорбата, g – масса сорбента в колонке, M – молярная масса сорбата, S_n – площадь пика, q – скорость движения диаграммной ленты, w – расход газа-носителя, h – высота пика, R – универсальная газовая постоянная, T – температура колонки. В качестве несорбирующегося газа использовали воздух. За отношение m / S_n принимали определенную прямой калибровкой при 153° чувствительность детектора. Она составила $2.94 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2$ на шкале с закруглением сигнала в 10 раз при скорости диаграммной ленты 2400 мм/ч. Величину w приводили к температуре и давлению в колонке по [9]. За высоту пика h брали значения $h_{\text{макс}}$ по кривой l , а соответствующую ей величину S_a считывали между моментом выхода воздуха и частью кривой l для данного $h_{\text{макс}}$. Величины V рассчитывали по [9] из $\tau_{\text{макс}}$, соответствующих использованным для расчета p значениям $h_{\text{макс}}$. Это позволило отнести значения V к определенным заполнениям полимера сорбатом и представить их как изостерическую характеристику. Как видно из рис. 3, при всех температурах значения V с ростом a вначале за-

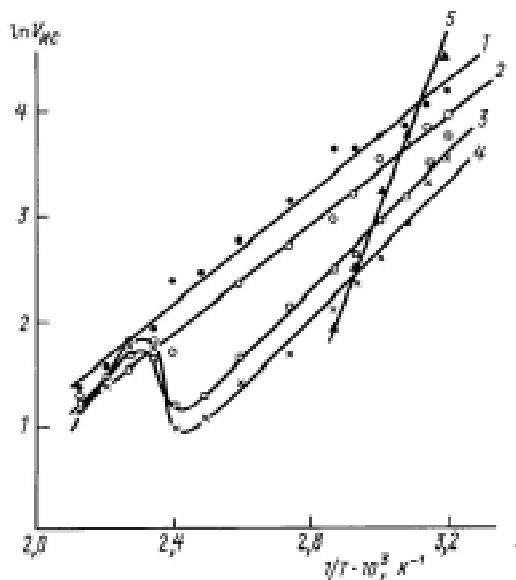


Рис. 4. Зависимость $\ln V_{ис} = f(1/T)$ бутанола-1 для величин a , мкмоль/г: 1 – 1, 2 – 2, 3 – 5, 4 – 10, 5 – 40

метно уменьшаются, так как при малых объемах пробы, т. е. при малых заполнениях полимера сорбатом, бутанол -1 взаимодействует с наиболее активными сорбционными центрами. По мере увеличения объема пробы заполнение поверхности увеличивается и во взаимодействие включаются менее активные центры, что и вызывает уменьшение удерживания сорбата полимером. Вместе с тем с ростом количества адсорбированного вещества становится заметнее взаимодействие адсорбат – адсорбат, приводящее в дальнейшем к увеличению V . Такой характер зависимости $V = f(a)$ наиболее ярко выражен до температуры 70° . Необходимо отметить, что рост значений V с увеличением a начинается при очень малых величинах адсорбции (10 – 20 мкмоль/г). Это возможно, если на поверхности полимера присутствуют места повышенного адсорбционного потенциала (тонкие поры, высокоактивные сорбционные центры и др.) и с увеличением количества сорбата происходит образование не равномерно распределенного монослоя, а локально сосредоточенных на этих центрах многослойных образований сорбата. По зависимости $V = f(a)$ рассчитаны значения удерживаемого объема бутанола-1 для фиксированных величин адсорбции ($V_{ис}$), составляющих 1, 2, 4, 5, 10, 20, 30 и 40 мкмоль/г, и прослежена зависимость удерживания бутанола-1 полиамидом от температуры для различных заполнений в координатах $\ln V_{ис} = f(1/T)$ (рис. 4). Следует отметить, что в условиях хромато-

графического опыта при высоких температурах не могут быть достигнуты большие степени заполнения поверхности, поэтому данная область зависимости $\ln V_{ис} = f(1/T)$ для температур более 70° не изучена. Как следует из рис. 4, при малых значениях a (1 и 2 мкмоль/г), которые соответствуют небольшим объемам пробы сорбата, эта зависимость практически линейна во всем интервале температур опыта. При величинах сорбции 4 – 10 мкмоль/г в области $143 - 166^\circ$ наблюдается Z-излом, что указывает [1] на изменение фазового состояния полимера, а следовательно, на изменение механизма сорбции. Ранее [10] было показано, что в этом интервале температур полиамид переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое и доминирующим механизмом взаимодействия бутанола-1 с сополимером становится абсорбция. Значения величины $V_{ис}$ после Z-перехода ($166 - 196^\circ$) лежат в одной области и не зависят от заполнения, потому что с переходом в высокоэластическое состояние центры сорбции различной активности становятся равнодоступными.

Изотермы адсорбции бутанола-1 на полиамидном сополимере, рассчитанные описанным методом (рис. 5), при низких температурах имеют S-образную форму. Согласно [5], этот тип изотерм характерен для многослойной адсорбции на поверхности с высоким потенциалом. Для более высоких температур изотермы выпуклые, а для температур, соответствующих области растворения бутанола-1 в полиамиде (более 153°), они практически линейны. Изменение характера изотерм

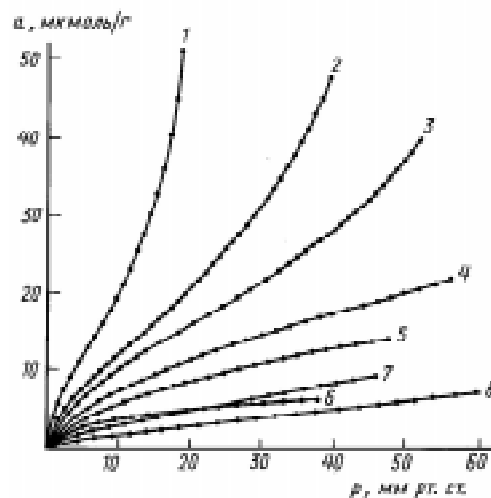


Рис. 5. Изотермы сорбции $a = f(p)$ бутанола-1 на ПАМ при температуре, $^\circ\text{C}$: 1 – 38.7, 2 – 50.8, 3 – 58.5, 4 – 74.2, 5 – 91.2, 6 – 127.7, 7 – 166.5, 8 – 196

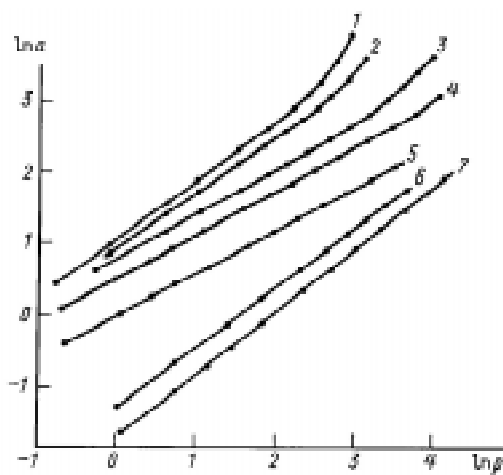


Рис. 6. Изотермы сорбции бутанола-1 на ПАМ в координатах уравнения Фрейндлиха $\ln a = f(\ln p)$ для температур, °С: 1 – 38.7, 2 – 44.1, 3 – 58.5, 4 – 74.1, 5 – 111.2, 6 – 178.5, 7 – 196

также указывает на изменение механизма сорбции с температурой.

Обработка экспериментальных данных по уравнению Фрейндлиха, $a = mp^n$, показала, что удовлетворительное спрямление зависимости $\ln a$ ($\ln p$) для сорбции на стеклообразном полимере (38 – 143°) имеет место до степеней заполнения поверхности a_i , при которых еще не проявляется заметно взаимодействие сорбат – сорбат. Для абсорбции бутанола-1 в высокоэластическом полиамиде (166 – 196°) эта зависимость спрямляется практически во всем интервале заполнений (рис. 6, таблица).

Таким образом, полученные результаты еще раз подтверждают необходимость использования для хроматографического описания сорбционных свойств неоднородных структур характеристик удерживания, соответствующих конечным и достаточно большим заполнениям поверхности.

Авторы благодарят Ю.Э. Кирша за предоставление полимера для исследования и М.А.Голуба за помощь в работе.

Работа поддержана грантом РФФИ. Код проекта. 97–03–32060.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Обратная газовая хроматография. Киев, 1986. С. 28.
2. Валуев В.В., Землянова О.Ю., Семина Н.В. и др. // ЖФХ. 1994. 37. С. 33.
3. Котельникова Т.А., Агеев Е.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1996. 37. С. 33.
4. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М., 1986. С. 138.
5. Крейчи М., Паюрек Я., Комерс Р. и др. Вычисления и величины в сорбционной колоночной хроматографии. М., 1993. С. 181.
6. Рогинский С.З., Яновский М.И., Лу Пей Чжан и др. // Кинетика и катализ. 1960. 1. С. 287.
7. Belyakova L.D., Kiselev A.V., Soloyan G.A. // Chromatographia. 1970. 1. С. 254.
8. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В. Киселева. М., 1973. С. 356.
9. Видергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии. М., 1987. С. 10.
10. Котельникова Т.А., Агеев Е.П., Лукьянова М.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1996. 37. С. 162.

Поступила в редакцию 19.12.96